

POLARIZING PLATE

Publication number: JP9292524 (A)

Publication date: 1997-11-11

Inventor(s): KIMURA YOSHIHIRO; KITAMURA SHUICHI

Applicant(s): NIPPON SYNTHETIC CHEM IND

Classification:

- international: *G02B5/30; C09J133/04; C09J133/06; G02B5/30; C09J133/04; C09J133/06*; (IPC1-7): G02B5/30; C09J133/06

- European:

Application number: JP19960131350 19960426

Priority number(s): JP19960131350 19960426

Abstract of JP 9292524 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polarizing plate with an adhesive layer excellent in optical performance and excellent also in optical performance retentivity in an environment at high temp. and humidity. **SOLUTION:** A PVA-base polarizing film in which the ratio of parallel transmissivity to orthogonal transmissivity at 460nm wavelength and that at 640nm wavelength are $\geq 2,000$ each is used and an adhesive layer contg. acrylic resin having functional groups reactive with carboxyl groups, an alkoxysilane compd. having a carboxyl group and a crosslinking agent is formed.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-292524

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30			G 0 2 B 5/30	
C 0 9 J 133/06	J D C		C 0 9 J 133/06	J D C

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-131350

(22) 出願日 平成8年(1996)4月26日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社
大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 木村 佳宏

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業 中央研究所内

(72) 発明者 北村 秀一

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業 中央研究所内

(54) 【発明の名称】 偏光板

(57) 【要約】

【課題】 光学性能に優れ、かつ高温、高湿環境下での光学性能維持に優れた粘着剤層を有する偏光板を提供すること。

【解決手段】 波長460nm及び640nmにおける平行透過率/直交透過率の値がともに2000以上であるポリビニルアルコール系偏光フィルムを用い、更にカルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂、カルボキシル基を有するアルコキシシラン系化合物、及び架橋剤を含有してなる粘着剤層を設けてなる偏光板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヨウ素化合物又は二色性染料の吸着配向により偏光性能が付与され、かつ、波長460nm及び640nmにおける平行透過率(TP)/直交透過率(TC)の値がともに2000以上であるポリビニルアルコール系偏光フィルムの少なくとも片面に保護フィルムを設けた保護層付偏光フィルムの少なくとも片面に、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)、カルボキシル基を有するアルコキシシラン系化合物(B)、及び架橋剤(C)を含有してなる粘着剤層を設けたことを特徴とする偏光板。

【請求項2】 波長460nm及び640nmにおける直交透過率(TC)が0.02%以下であることを特徴とする請求項1記載の偏光板。

【請求項3】 ヨウ素化合物又は二色性染料を吸着配向させたポリビニルアルコール系一軸延伸フィルムを、ホウ素化合物処理し、更に水洗処理を行った後、再度ヨウ素化合物又は二色性染料で再染色したポリビニルアルコール系偏光フィルムを用いることを特徴とする請求項1又は2記載の偏光板。

【請求項4】 更に、アミン系化合物(D)を含有してなる粘着剤を用いることを特徴とする請求項1〜3いずれか記載の偏光板。

【請求項5】 アミン系化合物(D)がトリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルトリメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、アミノエチルピペラジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)フェノール、2-メチルイミダゾール、ピリジン、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビスクロ-7-ウンデセン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、トリブチルアミン、三ふっ化ホウ素-ジメチルアミン錯体から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項4記載の偏光板。

【請求項6】 カルボキシル基を有するアルコキシシラン系化合物(B)の含有量が、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)100重量部に対して0.0001〜10重量部であることを特徴とする請求項1〜5いずれか記載の偏光板。

【請求項7】 架橋剤(C)の含有量が、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)100重量部に対して0.01〜10重量部であることを特徴とする請求項1〜6いずれか記載の偏光板。

【請求項8】 更に、架橋助剤(E)としてポリオール系化合物、メラミン系化合物、ジビニルベンゼンから選ばれる少なくとも一種の化合物を配合してなる粘着剤を用いることを特徴とする請求項1〜7いずれか記載の偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平行透過率(TP)/直交透過率(TC)の高い値を有し、かつ、新規な粘着剤層を設けた偏光板に関するものである。尚、上記平行透過率(TP)とは、偏光フィルムを2枚に裁断し、その2枚の偏光フィルムをその配向方向が同一になるように重ね合わせた場合の透過率(%)を意味し、直交透過率(TC)とは該裁断フィルム2枚をその配向方向が垂直になるように重ね合わせた場合の透過率(%)をそれぞれ意味するが、偏光フィルムでの透過率測定が不可能な時保護層付偏光フィルムや偏光板等の積層体として測定してもよい。

【0002】

【従来の技術】近年、卓上電子計算機、電子時計、ワープロ、自動車や機械類の計器類等に液晶表示装置が用いられ、これらに伴い偏光板の需要も増大している。特に、高精度な計器類には高透過率、高偏光度といった光学性能に優れた偏光板が要求されると同時に、高温時及び高温高湿時での光学性能の維持が要求されている。

【0003】これらで使用されている偏光板は、偏光能を有する偏光フィルムの両面あるいは片面に、接着剤層を介して保護フィルムを形成させ、かつ、その少なくとも片面に粘着剤層を積層し、偏光板とし実用に供されるのが、一般である。尚、本発明では、ポリビニルアルコール系偏光フィルムの少なくとも片面に保護フィルムを設けたものを「保護層付偏光フィルム」と称し、該保護層付偏光フィルムの少なくとも片面に粘着層を設けたものを「偏光板」と称し区別している。

【0004】かかる偏光フィルムとしては、ポリビニルアルコール(以下、PVAと略記する)系偏光フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものが知られており、該偏光フィルムはPVAの水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してからホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられ、保護フィルムとしては、酢酸セルロース系フィルムが表面保護フィルムとして光学的透明性、無配向性等に優れているため汎用されている。

【0005】上記保護層付偏光フィルムの製造方法として、例えば特開平5-273412号公報にはヨウ化カリウムを吸着配向させたPVA系樹脂の一軸延伸フィルムを、ヨウ化カリウム及びホウ酸を含む水溶液で処理し、次いで水洗処理するに当たり、ヨウ化カリウム及びホウ酸を含む水溶液での処理及び水洗処理を特定の範囲で行う記載があり、かかる方法により高透過率で、高偏光度の保護層付偏光フィルムが得られることが提案されている。

【0006】また、高温時及び高温高湿時の使用を考慮した粘着剤として、例えば、アクリル系重合体にビニルシラン、エポキシシラン、メタクリルシランから選ばれ

た少なくとも1種が配合された感圧性接着剤（特公昭62-30233号公報）、エポキシ基と反応可能な水酸基を有するアクリル系樹脂にエポキシ基含有シラン化合物を配合した粘着剤（特開昭61-7369号公報）、イソシアネート基と反応可能なエチレン性不飽和モノマーと共重合してなるアクリル系樹脂にイソシアネート基含有有機ケイ素化合物を配合した粘着剤（特開平1-158087号公報）が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、保護層付偏光フィルムにおいては、上記公報開示技術では、光学性能については良好なものを得られるものの、まだまだ満足のいくものではなく、本発明者等が詳細に検討した結果、偏光板クロスニコルでブルーリークが発生したり、ブルーリークを抑えたと平行透過率が低下したり、波長400～500nm領域で平行透過率（TP）／直交透過率（TC）の値（コントラスト）が上がりやすく、又、波長550～780nm領域でコントラストが低下したりする等の不具合が生じることが判明し、更なる改良が望まれ、最近の技術の高度化に伴い更なる光学性能、即ち二色比として高い値を有する偏光フィルムが要求されている。また、保護層付偏光フィルムの高温時及び高温高湿時での光学性能の維持においては、光学性能が、高透過率になるほど難しく、かかる性能の更なる改良も望まれている。

【0008】一方、粘着剤においては、特公昭62-30233号公報開示の技術では、アクリル系重合体とシラン系化合物との結合力が弱いために接着力の向上は少なく、又、凝集力等の経時的変化の小さい粘着剤を得るという点ではまだまだ満足のいくものではない。又、特開昭61-7369号公報開示の技術においては、グリシジル基と水酸基含有アクリル系樹脂との反応が遅く、常温では硬化し難いのが欠点であり、仮に硬化を促進させるために塩基性触媒を使用すると耐水性及び耐湿性が極端に低下してしまう。

【0009】更に、特開平1-158087号公報開示技術においては、粘着剤自体は上記の常温硬化性が改善され、経時的にも耐湿性の低下しない粘着剤が得られているものの、いずれの技術も、偏光板用粘着剤として応用しても、高温時及び高温高湿時の性能の維持についてはいまだ充分な結果は得られていない。

【0010】偏光板の高温時（90℃、100時間）及び高温高湿時（60℃×90%RH、100時間）での光学性能（コントラスト）の維持においては、保護層付偏光フィルム自体の高温時及び高温高湿時での光学性能の維持のみならず、粘着剤自体の高温時及び高温高湿時での性能の維持に大きく依存している。本発明者等が詳細に検討した結果、上記の公知の技術の組み合わせでは充分な光学性能の維持は得られないことが判明した。本発明は、このような背景において、上記課題を解決した

偏光板を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】しかるに、本発明者等はいかかる課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ヨウ素化合物又は二色性染料の吸着配向により偏光性能が付与され、かつ、波長460nm及び640nmにおける平行透過率（TP）／直交透過率（TC）の値がともに2000以上である保護層付偏光フィルムの少なくとも片面に、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂（A）、カルボキシル基を有するアルコキシシラン系化合物（B）、及び架橋剤（C）を含有してなる特徴を有する粘着剤層を設けた偏光板が、光学性能に優れ、高温時及び高温高湿時での粘着剤の発泡剥離等に対する耐久性に優れ、そのため高温時及び高温高湿時での光学性能の維持に十分に発揮することができ、更には、偏光フィルムとして、波長460nm及び640nmにおける直交透過率（TC）が0.02%以下の場合や、ホウ素化合物処理後の水洗後に再染色した偏光フィルムを用いた場合や、粘着剤として、特にアミン系化合物（D）や架橋助剤（E）としてのポリオール系化合物、メラミン系化合物、ジビニルベンゼンを配合した粘着剤を用いた場合に、本発明の効果が顕著に得られることを見だし本発明を完成した。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明の保護層付偏光フィルムは、上記の如く波長460nm及び640nmにおける平行透過率（TP）／直交透過率（TC）の値がともに2000以上、好ましくは2000～5000である偏光フィルムを使用していること、好ましくは更に波長460nm及び640nmにおける直交透過率（TC）が0.02%以下、更に好ましくは0.0001～0.015%であること、及びホウ素化合物処理後の水洗後に再染色した偏光フィルムを使用していることに最大の特徴があり、該範囲及び該条件が満たされていれば、該保護層付偏光フィルムの製造方法については、特に制限されず任意に製造されるが、好ましくは下記の方法が有効であり、具体的に説明する。

【0013】本発明の保護層付偏光フィルムに、用いられる偏光フィルムは、PVA系フィルムの一軸延伸フィルムであり、かかるPVAは通常、酢酸ビニルを重合したポリ酢酸ビニルをケン化して製造されるが、本発明では必ずしもこれに限定されるものではなく、少量の不飽和カルボン酸（塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む）、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等、酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有していても良い。これらのうちでも、耐熱性耐湿性が良好であるという点から、高ケン化度で重合度のPVAが好ましい。即ち、PVAの平均ケン化度が85～100モル%、好ましくは98～100モル%、特に99～100

%で、平均重合度としては、1000~10000、好ましくは1700~8000、より好ましくは3000~5000が有利である。但し、これらに限定されるものではない。

【0014】該偏光フィルムの製造方法としては、まず、PVAを水又は有機溶媒に溶解した原液を流延製膜して、該フィルムを延伸してヨウ素化合物あるいは二色性染料の水溶液に浸漬し染色するか、延伸と染色を同時に行うか、ヨウ素化合物あるいは二色性染料により染色して延伸するかした後、ホウ素化合物処理する。又、染色した後ホウ素化合物の溶液中で延伸することも可能であり、適宜選択して用いることができる。しかる後に、水洗処理を行い、その後再度ヨウ素化合物又は二色性染料で染色を行うことが大変有用な方法である。

【0015】原液調製に際して使用される溶媒としては、例えば水はもちろん、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチルピロリドン、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類及びこれらの混合物が用いられる。

【0016】上記有機溶媒中には少量、例えば5~30重量%の水を含有させても差し支えない。原液中のPVAの濃度は5~20重量%が実用的である。該溶剤を用いて得られたPVA製膜原液は、キャスト法、押出法等任意の方法で製膜される。製膜方法としては乾・湿式製膜法にて、即ち、該溶液を口金スリットから一旦空气中、又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性雰囲気中に吐出し、次いで凝固浴中に導いて未延伸フィルムを形成せしめる。又は口金から吐出された製膜溶液は一旦ローラー、あるいはベルトコンベアー等の上で溶剤を一部乾燥した後で凝固浴中に導入しても差し支えない。

【0017】又、凝固浴に用いる溶媒には前記PVAの溶剤と混和性を有するもので、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。PVA系フィルムを得る方法としては、その他PVAの溶液を凝固浴中に導入してフィルム化するいわゆるゲル製膜法等も実施可能である。

【0018】原反フィルムとしてはその膜厚は30~100 μ m、好ましくは50~90 μ mが必要である。30 μ m以下では延伸不能となり、100 μ m以上では膜厚精度が低下し不適当である。前記の如くして得られるPVA未延伸フィルムは次に延伸及び染色、ホウ素化合物処理が施される。延伸と染色更にホウ素化合物処理は別々に行っても同時に行っても良いが、本発明では染色工程、ホウ素化合物処理工程の少なくとも一方の工程中に一軸延伸を実施することが望ましい。

【0019】延伸は一軸方向に3.5~10倍、好まし

くは4.5~7倍延伸することが望ましい。この際、前記と直角方向にも若干の延伸(幅方向の収縮を防止する程度あるいはそれ以上の延伸)を行っても差し支えない。延伸時の温度条件は40~130℃から選ぶのが望ましい。更に、かかる延伸倍率は最終的に上記の範囲に設定されれば良く、延伸操作は一段階のみならず、製造工程の任意の範囲の段階に実施すれば良い。

【0020】フィルムへの染色つまり偏光素子の吸着はフィルムに偏光素子を含有する液体を接触させることによって行われる。通常はヨウ素-ヨウ化カリウムの水溶液が用いられ、ヨウ素の濃度は0.1~2g/l、ヨウ化カリウムの濃度は10~50g/l、ヨウ素/ヨウ化カリウムの重量比は20~100が適当である。染色時間は30~500秒程度が実用的である。処理浴の温度は30~80℃が好ましい。水溶媒以外に水と相溶性のある有機溶媒を少量含有させても差し支えない。接触手段としては浸漬、塗布、噴霧等の任意の手段が適用できる。

【0021】染色処理されたフィルムは次いでホウ素化合物によって処理される。ホウ素化合物としてはホウ酸、ホウ砂が実用的である。ホウ素化合物は水溶液又は水-有機溶媒混合液の形で濃度0.3~2モル/l程度で用いられ、液中には少量のヨウ化カリウムを共存させるのが実用上望ましい。処理法は浸漬法が望ましいが勿論塗布法、噴霧法も実施可能である。処理時の温度は40~70℃程度、処理時間は4~20分程度が好ましく、又必要に応じて処理中に延伸操作を行っても良い。

【0022】更に本発明に用いられるPVA系偏光フィルムは、水洗処理後、再染色処理が施される。水洗処理については、2~30℃、好ましくは10~20℃で、2分間以下、好ましくは1分間以下浸漬することにより行われる。勿論浸漬に限らず噴霧、塗布等も可能である。

【0023】再染色処理については、ヨウ素-ヨウ化カリウムの水溶液が用いられ、ヨウ素の濃度は0.001~1g/l、好ましくは0.01~1g/l、ヨウ化カリウムの濃度は10~50g/l、好ましくは10~30g/l、染色時間は10~500秒、好ましくは30~300秒程度が実用的である。処理浴の温度は5~30℃が好ましい。水溶媒以外に水と相溶性のある有機溶媒を少量含有させても差し支えない。接触手段としては浸漬が好ましいが、塗布、噴霧等、任意の手段が適用できる。

【0024】再染色処理後、20~80℃で30~500秒間乾燥を行った後、得られたPVA系偏光フィルムには、その両面又は片面に光学的透明度と機械的強度に優れた保護フィルムが貼り合わされる。該保護フィルムとしては酢酸セルロース系フィルム、アクリル系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリエーテルエーテ

ルケト系フィルム、ポリスルホン系フィルム等が挙げられるが、好適には二酢酸セルロースフィルム、三酢酸セルロースフィルム等の酢酸セルロース系フィルムが用いられ、更に、必要に応じて、上記樹脂フィルムにサリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤を配合させることも可能である。又、該保護フィルムの表面をアルカリでケン化処理したり、プラズマ処理、グロー放電処理、コロナ放電処理、高周波処理、電子線処理等を行うと、更に効果的である。又、PVA系偏光フィルムと保護フィルムとの接着に際しては、PVA系、ウレタン系、アクリル系等の接着剤が用いられ、接着後10～100℃の温度にて20秒～7200秒と適宜エージングがかけられる。

【0025】かくして得られた保護層付偏光フィルムの少なくとも片面には粘着層が設けられるわけであるが、かかる粘着層に用いられる粘着剤としては、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂

(A)、カルボキシル基を有するアルコキシシラン系化合物(B)、及び架橋剤(C)からなるもので、かかる粘着剤での、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)は、ガラス転移温度の低く柔らかいモノマー(主モノマー)成分やガラス転移温度の高く硬いコモノマー成分、更にエポキシ基と反応する官能基を含有するモノマー成分の組み合わせから構成される。

【0026】前記の主モノマー成分としては、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル等のアルキル基の炭素数2～12程度のアクリル酸アルキルエステルやメタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアルキル基の炭素数4～12程度のメタクリル酸アルキルエステル等が挙げられ、前記のコモノマー成分としては、アクリル酸メチルやメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル等のアルキル基の炭素数1～3のメタクリル酸アルキルエステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン等が挙げられる。又、アルキル基が芳香環基、複素環基、ハロゲン原子等で置換されているアクリル酸アルキルエステルやメタクリル酸アルキルエステル等、一般にアクリル系樹脂の合成に用いられるモノマーを、本発明の粘着剤アクリル系樹脂の合成にも用いることもできる。

【0027】更にカルボキシル基と反応する官能基を含有するモノマー成分としては、例えばカルボキシル基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、アミノ基含有モノ

マー、ヒドロキシル基含有モノマー、アミド基、N-置換アミド基含有モノマー等が挙げられる。例えばカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、グルタコン酸、イタコン酸等の多価カルボン酸、及びこれらの無水物等があり、エポキシ基含有モノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等があり、アミノ基含有モノマーとしては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等がある。

【0028】又、ヒドロキシル基含有モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等やN-メチロールアクリルアミド、アリルアルコール等があり、アミド基、N-置換アミド基含有モノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等がある。尚、本発明での「カルボキシル基」とは、遊離のカルボキシル基のみならず、酸無水物の構造のことをも意味する。

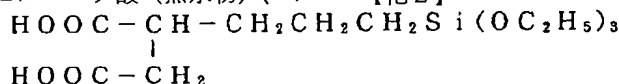
【0029】かかる官能基含有モノマー成分のうちで、特にカルボキシル基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、ヒドロキシル基含有モノマーの使用が好ましい。かかる主モノマー成分の含有量は、他に含有させるコモノマー成分や官能基含有モノマー成分の種類や含有量により一概には規定できないが、一般的には上記主モノマーを50重量%以上含有させることが好ましい。又、カルボキシル基と反応する官能基を含有するモノマー成分の含有量は0.001～50重量%、好ましくは0.001～25重量%、更に好ましくは0.01～25重量%であることが望まれる。

【0030】本発明のカルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)は主モノマー、コモノマー、更にカルボキシル基と反応する官能基を含有するモノマーを有機溶剤中でラジカル共重合させる如き当業者周知の方法によって容易に製造される。

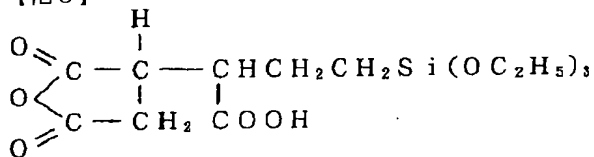
【0031】かかるラジカル共重合に用いられる有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール等の脂肪

族アルコール類、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類等が挙げられる。又、ラジカル共重合に使用する重合触媒としては、通常のラジカル重合触媒であるアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等が具体例として挙げられる。更に重合条件については、当業者周知の方法により行われる。

【0032】また、該カルボキシル基を有するアルコキシシリル系化合物(B)としては特に制限されることなく、例えば、下記化1で示される3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物(商品名:GF-20、Wacker-Chemie GmbH製)、下記化2で示される3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸(無水物)、3-メチルジメトキシシリルプロピルコハク酸(無水物)、*



【化3】



【0034】かかるカルボキシル基と反応する官能基を有するアルコキシシリル系化合物(B)の含有量については、上記カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)100重量部に対して0.0001~10重量部、好ましくは0.0005~7重量部、更に好ましくは0.001~5重量部である。かかる含有量が0.0001重量部未満では添加の硬化は得られず、10重量部を越えると凝集力が低下し、本発明の優れた効果が得られない。

【0035】更に、本発明では、必要に応じて上記カルボキシル基と反応する官能基を有するアルコキシシリル系化合物(B)の他に、エポキシ系シリル、アクリル系シリル、メルカプト系シリル、水酸基系シリル等の他のシリル系化合物を併用することも可能である。

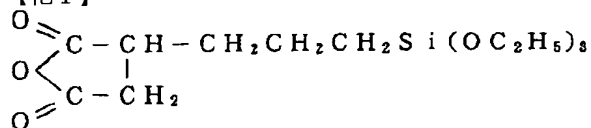
【0036】更に該架橋剤(C)としては、特に制限されることはないがイソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アルデヒド系化合物、アミン系化合物、金属塩、金属アルコキシド、金属キレート化合物、アンモニウム塩及びヒドラジン化合物等が例示される。

【0037】架橋剤(C)のうちイソシアネート系化合物としては、トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートアダクト、トリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネートアダクト、トリフェニル

*メチルジエトキシシリルプロピルコハク酸(無水物)、下記化3で示される1-カルボキシ-3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物等が挙げられる。なかでも、特に酸無水物構造を有するシリル系化合物が最も好ましく、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、1-カルボキシ-3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物等が粘着特性の点から好適に採用される。

【0033】

【化1】



【化2】

20 メタントリイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルメタン)トリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等、及びこれらのケトオキシムブロック物又はフェノールブロック物あるいはイソシアヌレート等が挙げられる。

【0038】エポキシ系化合物としては、ビスフェノールA・エピクロロヒドリン型のエポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジ又はトリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジルm-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N'-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン等が挙げられる。

【0039】アルデヒド系化合物としては、グリオキサール、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、マレインジアルデヒド、グルタルジアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。アミン化合物としては、ヘキサメチレンジアミン、トリエチルジアミン、ポリエチレンイミン、ヘキサメチレントトラミン、ジエチレントリアミン、トリエチルトetraミン、イソフォロンジアミン、アミノ樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。

【0040】金属塩としては、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム、ジルコニウム等の多価金属の塩化物、臭化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の塩、例えば塩化第二銅、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化第二スズ、塩化亜鉛、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、酢酸銅、酢酸クロム等が挙げら

れる。金属アルコキシドとしては、テトラエチルチタネート、テトラエチルジルコネート、アルミニウムイソプロピオネート等が挙げられる。

【0041】金属キレート化合物としては、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム、ジルコニウム等の多価金属のアセチルアセトンやアセト酢酸エステル配位化合物等が挙げられる。アンモニウム塩としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム等が挙げられる。ヒドラジン化合物としては、ヒドラジン、ヒドラジンヒドラート、及びそれらの塩基塩、硫酸塩、リン酸塩等の無機塩類、ギ酸、シュウ酸等の有機酸塩類が挙げられる。

【0042】本発明では、上記架橋剤(C)のなかでも、イソシアネート系化合物が好ましく、特にそのなかでも、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートアダクトが最も有効である。かかる架橋剤(C)の含有量は、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~7重量部、更に好ましくは0.3~5重量部である。かかる含有量が0.01重量部未満では、硬化が充分になされず、高温の条件下では不良となり、一方、10重量部を越えると硬化が促進され過ぎて接着力が低下し好ましくない。

【0043】本発明においては、上記の、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)、カルボキシル基を有するアルコキシシラン系化合物

(B)、及び架橋剤(C)の他に更にアミン系化合物(D)を含有させることが好ましく、本発明の効果が顕著に発揮できる。該アミン系化合物(D)としては特に制限されず、例えば、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルトリメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、アミノエチルピペラジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-メチルイミダゾール、ピリジン、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ-7-ウンデセン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、トリブチルアミン、三ふっ化ホウ素-ジメチルアミン錯体等が挙げられ、なかでもトリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルトリメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、2-メチルイミダゾールが特に好ましい。

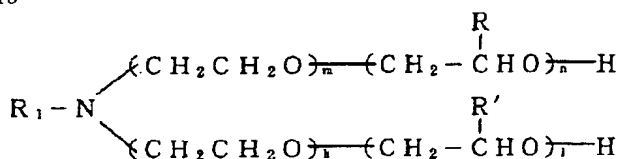
【0044】かかるアミン系化合物(D)の含有量については、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)100重量部に対して0.0001~10重量部、好ましくは0.001~10重量部、更に好ましくは0.001~5重量部であることが望まれる。かかる含有量が0.0001重量部未満では、添加剤の効果が得られず、又10重量部を越えると凝集力が低下することになり、本発明の効果を顕著に示さない。

【0045】又、本発明では、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)、カルボキシル基を有するアルコキシシラン系化合物(B)、及び架橋剤(C)、好ましくは更にアミン系化合物(D)の他に、更に架橋助剤(E)としてポリオール系化合物やメラミン系化合物、ジビニルベンゼンを一種又は二種以上含有させることが好ましい。かかる含有量については、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)100重量部に対して、ポリオール系化合物の場合で0.001~50重量部、好ましくは0.01~30重量部、メラミン系化合物の場合で0.001~10重量部、好ましくは0.001~0.5重量部、ジビニルベンゼンの場合で0.0001~10重量部、好ましくは0.001~10重量部であることが好ましく、本発明の効果が顕著に発揮できる。

【0046】該ポリオール系化合物としては、特に制限されることはなくポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、水酸基含有ポリブタジエンポリオール、アクリルポリオール、ヒマシ油の誘導体、トール油誘導体等の窒素を含有しないポリオールが挙げられ、中でも好適には、トリメチロールプロパン、1, 4-ブタンジオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール等が挙げられるが、好ましくは下記の化4及び化6に示されるような窒素を含有したポリオール系化合物が挙げられ、具体的には、化4としてトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリオキシエチレンステアリアルアミン、ポリオキシエチレンラウリルアミン、好ましくはメチルジエタノールアミン、ポリオキシエチレンステアリアルアミンが挙げられ、化6としてはN, N, N', N'-テトララキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、アデカクオドロール(旭電化工業(株))が挙げられる。

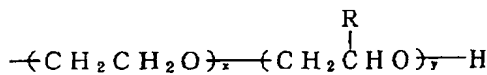
【0047】

【化4】



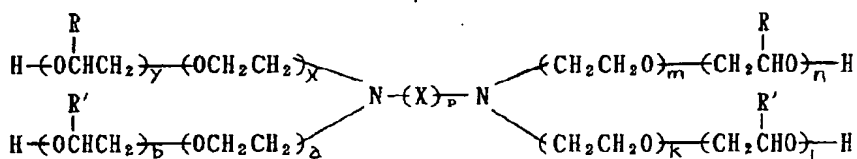
ここで、R、R' はアルキル基で、R₁は水素、アルキル基、アシル基、フェニル基、あるいは下記の化5のいずれかで、m、n、k、lは0以上の整数（但し、mとn、kとlとはいずれも同時に0にはならない。）である。

【化5】



【 0 0 4 8 】

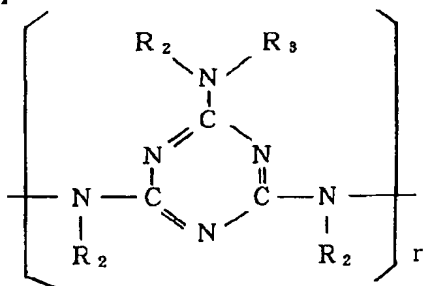
【化6】



ここで、R、R' はアルキル基で、Xはアルキレン基又はフェニレン基で、a、b、m、n、k、l、x、yは0以上の整数（但し、aとb、mとn、kとl、xとyとはいずれも同時に0にはならない。）で、pは1以上の整数である。

【0049】又、該メラミン系化合物としては特に制限されないが下記の化7で示される化合物が好ましく、具体的にはR₂が水素（9重量%）、-CH₂OH（31重量%）、-CH₂OBu（60重量%）からなるスーパーベッカミンJ-820-60（大日本インキ化学工業）が挙げられる。

【化 7】



ここで、 R_2 は水素又は $-CH_2-O-R_2'$ （但し、 R_2' は水素、アルキル基）で、 R_3 は R_2 又は縮合により生成する結合で、 r は1以上の整数である。

【0050】又、ジビニルベンゼンを用いた場合は、得られる粘着剤を剥離フィルムに塗工し、保護層付偏光フィルム (I) に貼合した後、必要に応じて電子線照射することが好ましい。電子線照射については、0.1 Mrad ~ 10 Mrad の照射量を照射することが好ましい。本発明では、上記アミン系化合物 (D) と上記架橋助剤 (E) を併用したとき、最も優れた粘着物性を示す。

【0051】又、本発明においては、前記カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂（A）、カルボキシル基を有するアルコキシシラン系化合物

(B)、架橋剤(C)、更にはアミン系化合物(D)や架橋助剤(E)が含有されていればよく、その配合方法については、特に制限はなく一括仕込みや、上記アクリル系樹脂(A)、アルコキシシラン系化合物(B)、架橋剤(C)、アミン系化合物(D)、架橋助剤(E)を予め任意に複数を混合して、残る成分を後から混合してもよく、更にはカルボキシル基を有するアルコキシシラン系化合物(B)を、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)の製造時、即ち上記の各モノマー成分の重合時に共存させたり、カルボキシル基と反応する官能基を含有するアクリル系樹脂(A)とカルボキシル基を有するアルコキシシラン系化合物

(B)を10～50℃で1～50時間反応（必要に応じて反応触媒を使用）させたり、更には予めシラン系化合物を付加し、これをアクリル系樹脂と後反応させたり、更にはカルボキシ基と反応する官能基を含有するモノマーとカルボキシ基を有するアルコキシシラン系化合物(B)を予め10～50℃で1～50時間反応（必要に応じて反応触媒を使用）させて、シラン系化合物に付加し、これを他のアクリル系モノマーと共重合させたりしてもよい。

【００５２】かかる粘着剤の使用については、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン等の有機溶剤に溶解したものを基材又は剥離フィルム等のフィルムに塗布した後、３０～１７０℃、好ましくは４０～１５０℃の乾燥温度で乾燥して硬化され、その粘着特性が得られる。

【0053】かくして得られた偏光板は、液晶表示装置などのガラス基材に貼合わされて実装され光学積層体と

して使用されるのであるが、光学積層体の構成としては、偏光板／ガラス（又は離型用フィルム）以外にも、種々の構成が挙げられる。例えば、偏光板／位相差板／粘着剤層／ガラス（又は離型用フィルム）、機能層／偏光板／ガラス（又は離型用フィルム）、マスキング層／偏光板／ガラス（又は離型用フィルム）、マスキング層／偏光板／位相差板／粘着剤層／ガラス（又は離型用フィルム）、マスキング層／機能層／偏光板／ガラス（又は離型用フィルム）、位相差板／粘着剤層／偏光板／ガラス（又は離型フィルム）、（ガラス又は離型フィルム）／粘着剤層／位相差板／粘着剤層／偏光板／ガラス（又は離型フィルム）等が挙げられ、かかる粘着剤層に本発明の粘着剤を用いることにより、さらに高温又は高温高湿環境下で優れた光学性能をすることができる。

【0054】上記マスキング層としては、厚みが10～100 μ 程度のポリエチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等の合成樹脂系フィルムが用いられ、離型フィルムとしては、紙の表面に離型性シリコン、ワックス、パラフィン類、塩化クロムステアレート又は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の合成樹脂による剥離層を設けた剥離紙や、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等を基材とする合成樹脂系のものが用いられる。

【0055】位相差フィルムとして、特に制限されることなくポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレート、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリビニリデンフルオライド／ポリメチルメタアクリレート、液晶ポリマー、トリアセチルセルロース系樹脂、環状ポリオレフィン、エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリ塩化ビニル等が採用されるが、主としてポリカーボネート、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムが用いられる。ポリビニルアルコール系樹脂としては通常酢酸ビニルを重合したポリ酢酸ビニルをケン化して製造されるが、少量の不飽和カルボン酸（塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む）、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等、酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有していても良い。又、ポリビニルアルコールを酸の存在下でアルデヒド類と反応させた、例えばポリブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂等のいわゆるポリビニルアセタール樹脂及びポリビニルアルコール誘導体が挙げられる。平均重合度は500～10000、ケン化度は80～100モル%のもので、1.01～4倍程度に一軸延伸されたものであることが望ましい。

【0056】ポリビニルアルコール系位相差フィルムの保護層としては従来から知られているセルロースアセテート系フィルム、アクリル系フィルム、ポリエステル系樹脂フィルム、ポリオレフィン系樹脂フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリエーテルエーテルケトン系

フィルム、ポリスルホン系フィルム等が挙げられるが、好適には三酢酸セルロースフィルム等のセルロースアセテート系フィルムが用いられる。更に、必要に応じて、上記樹脂フィルムにサリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤を配合させることも可能である。尚、保護層とポリビニルアルコール系位相差フィルムの積層に関しては、天然あるいは合成ゴム、アクリル系樹脂、ブチラール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニル、ポリエーテルエーテルケトン系フィルム、ポリスルホン系フィルム等が挙げられるが、好適には三酢酸セルロースフィルム等のセルロースアセテート系フィルムが用いられる。更に、必要に応じて、上記樹脂フィルムにサリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤を配合させることも可能である。尚、保護層とポリビニルアルコール系位相差フィルムの積層に関しては、天然あるいは合成ゴム、アクリル系樹脂、ブチラール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等を主成分とする接着剤ないし粘着剤等を用いて、風乾法、化学硬化法、熱硬化法、熱溶融法により接着せしめることができる。

【0057】機能層としては、具体的にはアンチグレア層、ハードコート層、アンチリフレクション層、ハーフリフレクション層、反射層、蓄光層、エレクトロルミネッセンス層などが挙げられ、更に各種2種以上の組み合わせをすることも可能で、例えばアンチグレア層とアンチリフレクション層、蓄光層と反射層、蓄光層とハーフリフレクション層、蓄光層と光拡散層、蓄光層とエレクトロルミネッセンス層、ハーフリフレクション層とエレクトロルミネッセンス層、ハードコート層とアンチリフレクション層などの組み合わせが挙げられる。但し、これらに限定されることはない。

【0058】アンチグレア層とは、偏光板表面への蛍光灯等の写り込み像を拡散し表示を見やすくしたり、指紋等の付着を防止するためのもので、具体的には粒子径が0.1～20 μ のシリカビーズ等の無機充填剤やアクリル、スチレン、ジビニルベンゼン、メラミン、ベンゾグアナミン等の有機充填剤を配合したメラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、シリコン系樹脂等の熱硬化性樹脂や多官能アクリル系の紫外線或いは電子線等のエネルギー線硬化性樹脂等が用いられ、保護層表面に、バーコート、ロールコート、グラビアコート、エアナイフコート等の公知の塗工方法により塗工される。該アンチグレア層の厚みは1～20 μ 程度である。

【0059】ハードコート層とは、表面硬度をH（鉛筆

硬度)以上にして耐擦傷性を付与するもので、具体的にはメラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、シリコン系樹脂等の熱硬化性樹脂や多官能アクリル系樹脂を主成分とし、紫外線或いは電子線等によるエネルギー線硬化性樹脂や SiO_2 等の金属酸化物等が用いられ、保護層表面に形成される。該層の形成方法としては、樹脂の場合にはバーコート、ロールコート、グラビアコート、エアナイフコート等の公知の塗工方法が、又金属酸化物の場合には真空蒸着方法が好適に採用される。該ハードコート層の厚みは1~20 μ 程度である。

【0060】アンチリフレクション層とは、偏光板表面での外光反射を抑制し表示を見やすくするためのもので、具体的にはフッ素系樹脂や SiO_2 、 MgF_2 、 ZrO_2 、 AlO_3 、 TiO_2 等の金属酸化物等が用いられ、保護層表面に形成される。該層の形成方法としては、樹脂の場合にはバーコート、ロールコート、グラビアコート、エアナイフコート等の公知の塗工方法が、又金属酸化物の場合には真空蒸着方法が好適に採用され、該金属酸化物は2層以上積層されることが多く、該アンチリフレクション層の厚みは0.05~1 μ 程度である。又、該アンチリフレクション層とアンチグレア層を併用することも有効である。

【0061】ハーフリフレクション層とは、昼間は外光反射を利用し、夜間はバックライトからの透過光を利用してディスプレイを表示させて低消費電力化を図るためのもので、保護層の外側に形成される。具体的には、鱗片状雲母、二酸化チタン被覆雲母、板状魚鱗箔、六角板状塩基性炭酸鉛、酸化塩化ビスマス等の微細雲母又は真珠顔料、微小ガラスビーズ、ガラス粉碎粒等のガラス製品、プラスチックチップ、プラスチック粉碎粒等のプラスチック製品等の透明及び／又は半透明粒子を含有したアクリル系粘着剤を用いて、(メタ)アクリル系樹脂、アセテート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン等の光学的透明性を有する合成樹脂層を偏光板と貼り合わせたり、上記合成樹脂層上に上記透明及び／又は半透明粒子を被着したフィルムをアクリル系粘着剤を介して偏光板と貼り合わせたりする方法が採られるが、これに限られるものではない。該ハーフリフレクション層付き偏光板は実用的には液晶パネルの下偏光板として用いられ、ハーフリフレクション層が下層となるように、即ちハーフリフレクション層が設けられていない保護層が液晶パネルに貼合される。

【0062】反射層とは、昼間に外光反射を利用してディスプレイを表示させてバックライトを省略するためのもので、具体的には三酢酸セルロースフィルム等の酢酸セルロース系フィルム、ポリエチレンテレフタレート等の基材上にアルミニウム、銀等の高反射率を有する金属を蒸着したフィルムや有機化合物よりなる白色光拡散フィルムを、アクリル系粘着剤を介して偏光板(一方の保

護層)に貼合される。該反射層付き偏光板は実用的には液晶パネルの下偏光板として用いられ、反射層が下層となるように、即ち反射層が設けられていない保護層が液晶パネルに貼合される。

【0063】蓄光層とは、昼間に外光を蓄えることで夜間にはバックライト無しでディスプレイを表示させることができるためのもので、具体的には、硫化亜鉛、或いは硫化カルシウムを母体とし、これに賦活剤として銅を添加し、融剤を混ぜて焼成した緑色の蛍光体がよく用いられ、又、該蓄光型の塗料にラジウムやストロンチウム等の α 線、 β 線を放射する元素を微量加えて自ら発光する発光型の塗料とし用いられる。該蓄光層は偏光板の片面(一方の保護層)にアクリル樹脂等のバインダー樹脂とともにコーティングされ、該蓄光層付き偏光板は実用的には液晶パネルの下偏光板として用いられ、蓄光層が下層となるように、即ち蓄光層が設けられていない保護層が液晶パネルに貼合される。又、蓄光層の下層に反射層を設けたり、蓄光層と偏光板の間にハーフリフレクション層を設けたすることも有効である。

【0064】エレクトロルミネッセンス層とは、従来のバックライトに代わり軽量化、薄膜化が図られるためのもので、実用的には液晶パネルの下偏光板の更に下層に設けられる。エレクトロルミネッセンス材料としては、無機材料のものと有機材料のものとがあり、無機材料としては硫化亜鉛等の蛍光体粒子等が挙げられ、有機材料としてはトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体等が挙げられる。実際の使用に際しては、エレクトロルミネッセンス層の片面(偏光板側)にITO電極を、もう片面に誘電体層及び背面電極を設けて、ITO電極と背面電極に電流を通し発光させる。又、エレクトロルミネッセンス層と偏光板の間に蓄光層又はハーフリフレクション層を設けたりすることも有効である。

【0065】かくして、本発明の偏光板は、特定の偏光フィルムと特定の粘着剤を用いているため光学性能に優れ、高温時又は高温高湿時での長時間放置に対してもその光学特性は低下せず、かかる特性を利用して液晶表示体の用途に用いられ、特に車両用途、各種工業計器類、家庭用電化製品の表示等に有用である。

【0066】

【実施例】以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1

平均重合度3800、ケン化度99.7モル%のPVAを水に溶解し、4.0%の溶液を得た。該溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延後乾燥し原反フィルム(75 μ m)を得た。該フィルムをチャックに装着し、ヨウ素0.2 g/l、ヨウ化カリウム20 g/lよりなる水溶液中に20℃にて420秒浸漬し、次いで

ホウ酸50g/l、ヨウ化カリウム40g/lの組成の水溶液に浸漬すると共に、同時に5.0倍に一軸延伸しつつ7分間にわたってホウ酸処理を行った。次に、15℃の水洗槽に20秒間浸漬した後、ヨウ素0.05g/l、ヨウ化カリウム20g/lよりなる水溶液中に20℃にて20秒間浸漬し、最後に室温で24時間乾燥し、偏光フィルムを得た。かかる偏光フィルムの波長460nm及び640nmにおける平行透過率(TP)と直交透過率(TC)とを、高速多波長複屈折測定装置(大塚電子(株)製:RETS-2000)により測定した結果、各々の波長における(TP)/(TC)の値は2480及び4360であった、同じく各々の波長における(TC)の値は0.013及び0.008であった。次に、得られた偏光フィルムの両面に三酢酸セルロースフィルムをPVA系接着剤(5%水溶液)により接着し、保護層付偏光フィルムを得た。

【0067】次に、アクリル酸n-ブチル:アクリル酸=95:5(重量比)の配合物100部を重合開始剤としてのベンゾイルパーオキシドを0.1部添加してトルエン中で重合し、アクリル系共重合物溶液を得た。該共重合物溶液に、該共重合物溶液の固形分100部に対して、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物(商品名:GF-20、Wacker-Chemie GmbH製)1.0部、架橋剤としてイソシアネート系化合物のコロネートL(日本ポリウレタン社製)1.0部を添加し、充分混合して粘着剤を得た。上記粘着剤をトルエンに溶解した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムの剥離フィルムに塗工し、90℃で8分間乾燥(乾燥後の塗布厚25μm)し、これをJIS Z 0237に準じた手動ローラで3往復して該保護層付偏光フィルムに圧着し、本発明の偏光板を得た。次に該偏光板を延伸軸方向に角度45°傾けてダンベル刃を用いサイズ:幅100mm、長さ150mmに打ち抜き後、ガラス板(サイズ:幅102mm、長さ152mm、厚み1.1mm)にJIS Z 0237に準じた手動ローラで3往復して圧着し、オートクレーブ処理(50℃、15分、5kg/cm²)し、20℃、65%RHの条件下で24時間放置した後、評価用サンプルを得た。

【0068】得られた評価用サンプルの、波長460nm及び640nmにおける平行透過率(TP)と直交透過率(TC)とを、同じく、高速多波長複屈折測定装置(大塚電子(株)製:RETS-2000)により測定し、各々の波長における(TP)/(TC)の値と、(TC)の値とをブランク値とした。かかる評価用サンプルを90℃にて100時間の耐熱試験と、60℃×90%RHにて100時間の耐熱耐湿試験をおこない上記測定をして評価した。評価結果について、ブランク値を表1に示し、耐熱試験後の値を表2に示し、耐熱耐湿試験後の値を表3に示し、総合評価を表4に示した。尚、総合評価においては、(TP)/(TC)の値のブラン

ク値と各耐久試験後の値がどれも2000以上で、かつ(TC)の値のブランク値と各耐久試験後の値がどれも0.02以下の時は○とし、それ以外の時は×として評価した。

【0069】実施例2

実施例1において、アクリル系共重合物の組成をアクリル酸n-ブチル:アクリル酸:メタクリル酸ヒドロキシエチル=95:3:2(重量比)に代え、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物(商品名:GF-20、Wacker-Chemie GmbH製)を3-メチルジエトキシシリルプロピルコハク酸無水物に代えた以外は同様にておこない、得られた評価サンプルについて実施例1と同様にして評価した。評価結果は表1~4に示した。

【0070】実施例3

実施例1において、更にトリエチレンジアミンを1.0部添加した以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。評価結果は表1~4に示した。

【0071】実施例4

アクリル酸n-ブチル:アクリル酸=95:5(重量比)の配合物100部を3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物(商品名:GF-20、Wacker-Chemie GmbH製)1.0部の存在下で、重合開始剤としてのベンゾイルパーオキシドを0.1部添加してトルエン中で重合し、共重合物溶液を得た。該共重合物溶液に、該共重合物溶液の固形分100部に対して、架橋剤としてイソシアネート系化合物のコロネートL(日本ポリウレタン社製)1.0部と1,8-ジアザビシクロ-7-ウンデセンを1.0部を添加し、充分混合して粘着剤を得た。

【0072】実施例5

実施例1において、更にN-ステアリルジエタノールアミンを1.0部添加した以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。評価結果は表1~4に示した。

【0073】実施例6

実施例1において、更にトリエチレンジアミンを1.0部及びN-ステアリルジエタノールアミンを1.0部添加した以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。評価結果は表1~4に示した。

【0074】実施例7

実施例1において、平均重合度を1700及び延伸倍率を6.0倍にした以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。尚、偏光フィルムの各波長の(TP)/(TC)の値は2426及び4276、(TC)の値は0.013及び0.008であった。評価結果は表1~4に示した。

【0075】実施例8

実施例1において、平均重合度を2600及び延伸倍率を5.5倍にした以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。尚、偏光フィルムの各波長の(TP)/

(TC)の値は2453及び4320、(TC)の値は0.013及び0.008であった。評価結果は表1～4に示した。

【0076】実施例9

実施例1において、延伸倍率を6.5倍にした以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。尚、偏光フィルムの各波長の(TP)/(TC)の値は2947及び5017、(TC)の値は0.011及び0.007であった。評価結果は表1～4に示した。

【0077】比較例1

実施例1において、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物(商品名:GF-20、Wacker-Chemie GmbH製)を添加しなかった以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。評価結果は表1～4に示した。

【0078】比較例2

実施例1において、架橋剤としてのコロネートL(日本ポリウレタン社製)を添加しなかった以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。評価結果は表1～4に示した。

【0079】比較例3

実施例1において、3-トリエトキシシリルコハク酸無水物(商品名:GF-20、Wacker-Chemie GmbH製)をγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランに変えた以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。評価結果は表1～4に示した。

【0080】比較例4

実施例1において、3-トリエトキシシリルコハク酸無水物(商品名:GF-20、Wacker-Chemie GmbH製)を添加しない代わりに、γ-グリシド*30

*キシプロピルトリメトキシシランを1.0部添加した以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。評価結果は表1～4に示した。

【0081】比較例5

実施例1のアクリル系共重合体100部にトリメトキシシランプロピルイソシアネート1.0部を添加した以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。評価結果は表1～4に示した。

【0082】比較例6

10 実施例1において、水洗処理後の再染色工程を省いた以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。尚、偏光フィルムの各波長の(TP)/(TC)の値は135及び4370、(TC)の値は0.26及び0.008であった。評価結果は表1～4に示した。

【0083】比較例7

実施例1において、ホウ酸処理後の水洗処理温度を10℃にして、再染色工程を省いた以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。尚、偏光フィルムの各波長の(TP)/(TC)の値は1101及び4101、
20 (TC)の値は0.03及び0.009であった。評価結果は表1～4に示した。

【0084】比較例8

実施例1において、ホウ酸処理後の水洗工程、再染色工程を省いた以外は同様に行い、実施例1と同様にして評価した。尚、偏光フィルムの各波長の(TP)/(TC)の値は1833及び1128、(TC)の値は0.018及び0.034であった。評価結果は表1～4に示した。

【0085】

【表1】

	平行透過率(TP)		直交透過率(TC)		(TP)/(TC)	
	(%)		(%)			
	460nm	640nm	460nm	640nm	460nm	640nm
実施例1	32.31	34.96	0.013	0.008	2485	4370
〃 2	32.30	34.94	0.013	0.008	2485	4368
〃 3	32.36	34.99	0.013	0.008	2489	4374
〃 4	32.39	34.95	0.013	0.008	2492	4369
〃 5	32.31	34.99	0.013	0.008	2485	4375
〃 6	32.30	34.98	0.013	0.008	2485	4372
〃 7	31.66	34.31	0.013	0.008	2435	4289
〃 8	31.94	34.60	0.013	0.008	2457	4325
〃 9	32.52	35.16	0.011	0.007	2956	5023
比較例1	32.29	34.93	0.013	0.008	2483	4366
〃 2	32.38	35.09	0.013	0.008	2490	4386
〃 3	32.38	34.99	0.012	0.007	2698	4998
〃 4	32.50	34.95	0.013	0.008	2500	4368
〃 5	32.20	34.90	0.013	0.008	2476	4362
〃 6	35.26	35.02	0.26	0.008	136	4378
〃 7	33.10	37.01	0.03	0.009	1103	4112
〃 8	33.04	38.41	0.018	0.034	1835	1129

【0086】

* * 【表2】

	平行透過率 (TP)		直交透過率 (TC)		(TP) / (TC)	
	(%)		(%)			
	460nm	640nm	460nm	640nm	460nm	640nm
実施例 1	32.21	35.06	0.012	0.009	2684	3896
〃 2	32.19	35.03	0.012	0.009	2683	3892
〃 3	32.21	35.05	0.011	0.008	2921	4381
〃 4	32.26	35.02	0.011	0.009	2932	3891
〃 5	32.20	35.14	0.013	0.009	2477	3904
〃 6	32.20	35.10	0.012	0.009	2628	3900
〃 7	31.55	34.39	0.012	0.009	2629	3821
〃 8	31.88	34.77	0.012	0.009	2656	3863
〃 9	32.48	35.22	0.010	0.008	3248	4402
比較例 1	31.82	35.90	0.013	0.022	2448	1631
〃 2	31.90	36.04	0.012	0.022	2658	1638
〃 3	31.82	36.08	0.011	0.024	2893	1503
〃 4	31.86	35.96	0.011	0.020	2896	1798
〃 5	31.65	35.84	0.013	0.023	2434	1558
〃 6	35.04	37.38	0.25	0.038	140	983
〃 7	33.07	38.00	0.16	0.023	207	1652
〃 8	32.90	39.31	0.033	0.043	997	914

【0087】

※ ※ 【表3】

	平行透過率 (TP)		直交透過率 (TC)		(TP) / (TC)	
	(%)		(%)			
	460nm	640nm	460nm	640nm	460nm	640nm
実施例 1	32.37	34.88	0.015	0.007	2158	4982
〃 2	32.42	34.75	0.015	0.007	2161	4964
〃 3	32.41	34.85	0.014	0.007	2315	4978
〃 4	32.46	34.88	0.013	0.007	2496	4982
〃 5	32.39	34.83	0.012	0.008	2699	4354
〃 6	32.35	35.01	0.011	0.007	2940	5001
〃 7	31.72	34.17	0.014	0.007	2266	4881
〃 8	32.10	34.55	0.014	0.007	2292	4938
〃 9	32.51	35.12	0.012	0.007	2709	5017
比較例 1	33.22	35.06	0.031	0.009	1072	3895
〃 2	33.33	35.11	0.033	0.008	1010	4388
〃 3	33.38	35.15	0.035	0.008	953	4394
〃 4	33.48	35.22	0.036	0.009	930	3913
〃 5	33.35	35.28	0.040	0.009	834	3920
〃 6	36.43	35.56	0.37	0.015	98	2371
〃 7	36.19	36.90	0.07	0.012	517	3075
〃 8	36.44	38.62	0.049	0.039	744	990

【0088】

【表4】

	25 総合評価
実施例 1	○
" 2	○
" 3	○
" 4	○
" 5	○
" 6	○
" 7	○
" 8	○
" 9	○
比較例 1	×
" 2	×
" 3	×
" 4	×
" 5	×
" 6	×
" 7	×
" 8	×

【0089】

(14)

特開平 9 - 2 9 2 5 2 4

26

- 【発明の効果】本発明の偏光板は、波長 4 6 0 n m 及び 6 4 0 n m における平行透過率 (T P) / 直交透過率 (T C) の値がともに 2 0 0 0 以上であり、更に新規な粘着剤層を設けているため、光学性能に優れ、高温及び高温高湿環境下での光学性能の耐久性に優れ、偏光板としての利用価値が高く、電子卓上計算機、電子時計、ワープロ、自動車や機械類の計器類等の液晶表示装置、サングラス、防眩メガネ、立体メガネ、表示素子 (C R T、L C D) 用反射低減層に用いられ、特に自動車や機械類の計器類等の液晶表示装置に有用である。
- 10